



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61L 15/18, 15/46	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/20915 (43) Date de publication internationale: 22 mai 1998 (22.05.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01990 (22) Date de dépôt international: 6 novembre 1997 (06.11.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/13813 13 novembre 1996 (13.11.96) FR (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): CECA S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): GANCET, Christian [FR/FR]; 4, rue de la Digue, F-64140 Lons (FR). NICO- LAS, Serge [FR/FR]; 1, rue du Bosquet, F-64140 Lons (FR). TAUPIN, Yves [FR/FR]; 8, rue Déodat de Séverac, F-75017 Paris (FR). (74) Mandataire: HAICOUR, Philippe; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: SUPERABSORBENT COMPOSITION FOR HYGIENE ARTICLES FREE FROM UNPLEASANT SMELLS (54) Titre: COMPOSITION SUPERABSORBANTE POUR ARTICLES D'HYGIENE NE DEVELOPPANT PAS D'ODEURS INCOM- MODANTES (57) Abstract The invention concerns a superabsorbent composition containing a superabsorbent polymer <i>powder</i> , for instance polyacrylic and a zeolite <i>powder</i> exchanged with metal cations with bactericidal properties, in particular with silver ions. The hygiene articles incorporating them do not give off nor develop unpleasant smells though soaked with corporeal liquids. (57) Abrégé Composition superabsorbante comportant une poudre de polymère superabsorbant, par exemple polyacrylique et une poudre de zéolite échangée avec des cations métalliques à propriétés bactéricides, en particulier avec des ions argent. Les articles d'hygiène qui les incorporent ne donnent pas lieu à émission ni ne développent d'odeurs incommodes bien qu'imbibés de liquide corporels.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroon			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

COMPOSITION SUPERABSORBANTE POUR ARTICLES D'HYGIENE NE DEVELOPPANT PAS D'ODEURS INCOMMODANTES.

Domaine technique

5 La présente invention concerne l'utilisation de zéolites bactéricides contenant des ions métalliques pour conférer à des polymères hydrophiles superabsorbants des propriétés anti-odeurs.

Les polymères superabsorbants (SAP) entrent dans la
10 fabrication des couches-culottes pour améliorer leur capacité d'absorption des liquides et de l'urine en particulier. Lorsque l'article absorbant est imprégné d'urine, il développe diverses odeurs fortes et incommodantes, dont l'odeur d'ammoniac provenant de l'hydrolyse de l'urée par les
15 uréases des bactéries (Proteus, Acinetobacter, etc...) présentes sur la peau et dans le tube digestif.

La recherche d'une solution au problème des odeurs est d'autant plus pressante que, de nos jours, on augmente très sensiblement la capacité d'absorption des articles de
20 protection pour les liquides corporels en leur incorporant des polymères superabsorbants (SAP), en particulier des polymères et copolymères hydrophiles d'acide acrylique ; du même coup, on augmente la durée de leur maintien en place, toutes conditions favorisant le développement de l'activité
25 microbienne et enzymatique et l'émission d'odeurs qui en résulte.

Art antérieur

Dans le but de supprimer ces odeurs, de nombreuses
30 actions ont été entreprises dans le domaine de l'hygiène en général, et ce, de différentes façons. Par exemple, on a fait largement appel à des absorbants d'odeur ou d'ammoniac (US 3,340,875 à Scolt Paper Company, US 4,795,482 et 4,826,497 à Union Carbide) associés ou non à des déodorants, des parfums,
35 etc... On a aussi préconisé l'utilisation d'oxydants (eau oxygénée, bioxyde de chlore) ainsi que de bactéricides (ammoniums quaternaires en particulier), d'antibiotiques, de

complexants, de tensioactifs, tant seuls qu'associés entre eux. Ces produits posent le problème général de leur action irritante sur la peau et les muqueuses. Les absorbants d'odeurs ou d'ammoniac sont certainement moins dangereux à
5 cet égard, mais ils laissent libre champ à une prolifération bactérienne qui reste préoccupante et qu'il convient de contrôler dès l'origine.

Exposé de l'invention

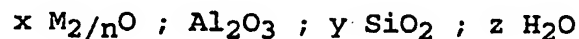
10 On vient maintenant de trouver qu'il est possible de formuler des polymères superabsorbants avec des zéolites échangées par des ions métalliques pour en faire des compositions absorbantes qui, bien qu'imbibées d'urine ou de
15 liquides biologiques, et maintenues dans les conditions d'utilisation pourtant propices à un développement bactérien, ne donnent lieu ni à dégagement important d'ammoniac, ni à émissions d'odeurs repoussantes ou simplement désagréables et qui communiquent cette propriété aux articles d'hygiène qui les contiennent.

20 L'invention consiste ainsi en une composition superabsorbante destinée à la réalisation d'articles d'hygiène du type linges, couches, changes ne développant pas d'odeurs incommodantes, comprenant un polymère superabsorbant pour l'eau, les solutions salines et les liquides corporels
25 et des zéolites échangées avec des cations métalliques doués de propriétés bactéricides dans la proportion de 0,05 % à 10 %, de préférence 0,1 à 5 % par rapport à la composition superabsorbante.

Les polymères superabsorbants sont des produits qui
30 répondent à la définition des superabsorbants, telle qu'on la trouve dans l'ouvrage "Absorbent Polymer Technology, Studies in Polymer Sciences 8, Elsevier 1990", à savoir, des matériaux secs susceptibles de s'imbiber spontanément d'un fluide aqueux à raison d'au moins vingt fois de son propre
35 poids. Les polymères superabsorbants au sens de la présente invention sont des polymères qui résultent de la polymérisation avec réticulation partielle de monomères

éthyléniquement insaturés hydrosolubles, en particulier l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, ainsi que leurs sels alcalins, qu'ils soient obtenus par un procédé de polymérisation en solution ou en suspension inverse. Ces polymères sont doués d'une très grande capacité d'absorption et de rétention de l'eau et des solutions aqueuses, et aujourd'hui largement répandus dans le commerce sous forme de poudres avec des granulométries restant comprises entre 100 et 800 μm . La littérature en est très riche ; on pourra consulter par exemple EP-A-0312952 (The Dow Chem. Co.) et EP-A-0441507 (Sumitomo Seika Chem.).

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallisés microporeux dont la structure est celle d'assemblages de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 et que l'on peut représenter par une formule exprimées en oxydes



dans laquelle M est un cation alcalin ou alcalino-terreux de valence n,

où x est un nombre inférieur ou égal à 1,

où y est compris entre 2 et 30, et

où z est un nombre qui traduit l'état d'hydratation de la zéolite.

Les propriétés bactéricides des zéolites échangées avec certains cations métalliques eux-mêmes bactéricides sont connues, et elles ont été mises en oeuvre pour préparer des fibres bactéricides permettant de fabriquer des articles de consommation courante : chaussettes, sous-vêtements, etc... en particulier au Japon (US 4,525,410 et 5,064,599, Kanebo). Récemment, The Procter & Gamble Cy a revendiqué un système absorbant contrôlant les odeurs corporelles en incorporant des zéolites échangées à l'argent dans le film plastique troué qui enveloppe l'absorbant (WO 95/24173). D'autres ont logé une couche de telles zéolites en sandwich entre deux feuilles de films de polymère superabsorbant (JP 63 156540, Dainippon Printing Co). D'autres brevets décrivent la

dispersion aqueuse de zéolites échangées à l'argent dans des couches textiles (JP 63 097.159, Matsui), ou les ont utilisées en imprégnation de confettis dispersés dans les composants absorbants des articles d'hygiène (EP 0389015, 5 Procter & Gamble). Si on excepte la très curieuse synergie entre une zéolite métallique et une céramique radiatrice d'infrarouge lointain (JO63-210174, OTA), on ne trouve aucun enseignement publié de compositions contenant un polymère superabsorbant et une zéolite métallique.

10 On prépare très aisément les compositions superabsorbantes de l'invention, compositions résistant à l'émission d'ammoniac et d'odeurs incommodantes lorsqu'elles sont imbibées de liquides corporels par simple mélange de 15 poudre de polymère superabsorbant de granulométrie comprise entre 100 et 800 μm , avec une poudre de zéolite échangée avec des cations métalliques, de préférence à granulométrie comprise entre 0,5 et 20 μm , à raison de 0,05 à 10 % et de préférence de 0,1 à 5 % en poids de zéolite échangée par rapport à la composition.

20 Ces zéolites échangées se préparent elles-mêmes de façon connue à partir de zéolites naturelles ou synthétiques. On utilise plus particulièrement à cet effet des zéolites A (LTA) ou des faujasites (FAU), ou leur mélange. La poudre de zéolite est mise en suspension dans l'eau sous agitation, et 25 l'on y ajoute une solution aqueuse de l'ion métallique à propriété bactéricide, en particulier les ions Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Il est recommandé de disperser la poudre de zéolite à échanger de préférence à pH 7-8 pour éviter la précipitation de l'oxyde ou hydroxyde métallique. La quantité utile d'ions 30 Ag^+ fixés dans la zéolite est comprise entre 0,01 et 10 % en poids, par rapport à la zéolite, de préférence entre 0,05 % et 5 %. La quantité d'ions Cu^{2+} , Zn^{2+} est comprise entre 0,1 et 25 %, de préférence entre 0,2 et 15 % en poids.

Les compositions superabsorbantes de l'invention se 35 gélifient au contact de l'eau, des solutions aqueuses salines ou des liquides corporels comme les superabsorbants de l'art antérieur, et les gels ainsi formés se comportent de façon

sensiblement identique. On peut donc les utiliser en lieu et place des superabsorbants ordinaires dans la fabrication des articles d'hygiène comme les changes complets ou des couches-culottes pour bébés, enfants, adultes ou pour vieillards des deux sexes.

Elles ne souffrent d'aucune contre-indication, les zéolites échangées avec les ions métalliques Ag^+ , Cu^{2+} et Zn^{2+} étant à juste titre considérées comme inoffensives, d'une part parce que ces ions sont fortement fixés à l'intérieur de la structure zéolitique, et d'autre part, parce que ces ions sont traditionnellement et largement utilisés dans des compositions antiseptiques pour la peau (Flanamazinc® et Sicazine® 1 % ; sulfadiazine argentique à 1 % avec teneur en Ag de 0,3 %, Dermocuisse® ; sulfate de cuivre à 0,2 %, oxyde de zinc à 10 %). Les articles d'hygiène comme les changes complets ou les couche-culottes pour bébés, jeunes enfants, adultes ou vieillards des deux sexes, comportant ces compositions sont également des objets de la présente invention.

L'appréciation de l'efficacité réelle de produits anti-odeur est chose délicate. Mais dans un contexte d'inhibiteurs de bactéries pour empêcher la décomposition de l'urée en ammoniac, on peut estimer l'efficacité des produits de l'invention, d'une part, par leur aptitude à limiter, voire éliminer le développement bactérien et, d'autre part, par le dégagement d'ammoniac en présence des diverses substances auxquelles ils sont associés dans la réalisation des couches et autres articles sanitaires, en particulier le polymères superabsorbants. L'efficacité de ces produits est ici quantifiée par comptage des colonies de micro-organismes par unité de volume (cfu/ml, mis pour colon forming units). Mais il faut également décider du résultat global satisfaisant par des tests olfactifs dans des conditions qui simulent acceptablement les conditions d'utilisation des produits dans lesquels la composition superabsorbante présumée inhibitrice d'odeurs est incorporée. On les réalise en imbibant d'urine un change dans des conditions

d'inoculation standardisées, en étuvant l'ensemble à température douce et en soumettant l'objet à un panel de nez pour l'appréciation globale de ses éventuelles mauvaises odeurs. De tels tests sont décrits dans les exemples donnés
5 ci-dessous, lesquels illustrent l'efficacité inattendue des produits selon l'invention. Dans ces essais, le polymère superabsorbant utilisé est un acide polyacrylique partiellement neutralisé commercialisé sous le nom d'AQUA-KEEP®D (Elf Atochem S.A.).

10

Exemples

Exemple 1 : Préparation des zéolites échangées à l'argent.

On met en suspension 100 g de zéolite X (SILIPORITE®
15 G5 de CECA S.A.), comptés en équivalent anhydre, dans 300 cm³ d'eau. Le pH de la suspension est abaissé de 10,5 à 7 en rajoutant 18 cm³ d'acide nitrique 2N. On rajoute à la suspension 50 cm³ d'une solution de nitrate d'argent 0,188 molaire. La suspension est ensuite agitée à température
20 ambiante pendant 3 heures. La zéolite ainsi échangée à l'argent est séchée à 100°C pendant 2 heures, puis broyée à l'aide d'un broyeur à turbine RETSCH équipé d'une grille de 0,08 mm. Les tailles des particules de zéolite sont comprises entre 0,5 et 20 µm. Dans ces conditions d'échange, la quasi-
25 totalité de l'argent mise en jeu est échangée dans la structure zéolitique. En effet, on ne détecte que des traces d'argent dans les eaux-mères et les eaux de lavage. La zéolite échangée à l'argent contient alors 1,0 % en poids d'argent.

30 On prépare de la même façon des zéolites X échangées avec 0,5 et 0,2 % en poids d'argent en divisant respectivement la molarité de la solution de nitrate d'argent par 2 et 5.

Exemple 2 : Effet inhibiteur d'odeur et de prolifération de bactéries.

Collecte de l'urine.

Le test peut être réalisé soit sur un échantillon
5 d'urine réelle poolée, soit sur urine synthétique préparée le moment venu, selon la composition ci-après :

Pour 1 l d' H₂O :

	Urée	25 g
	NaCl	9 g
10	K ₂ SO ₄	4 g
	(NH ₄) ₂ SO ₄	2,5 g
	MgSO ₄	0,6 g
	Glucose	5 g
	Ca(OCOCH ₃) ₂	0,7 g
15	Extrait de levure	5 g

Préparation de l'inoculum

L'inoculum est préparé avec 20 ml d'urine réelle ou synthétique, 0,5 g d'urée et soit 2 g de fluff souillé
20 (présentant déjà une odeur ammoniacale), soit une souche bactérienne choisie. Le mélange est mis à incuber pour 2 jours, pendant lesquels l'urine collectée est conservée à 4°C.

Au moment du test, l'inoculum présente une odeur
25 marquée, signe d'une croissance satisfaisante.

Dans le cas de souches isolées, il est procédé à une mesure de la concentration en bactéries, exprimée en cfu/ml, afin de procéder à un ensemencement reproductible.

30 *Préparation des échantillons*

On prépare autant de fois 8 boîtes hermétiques en polyéthylène qu'il y a de produits à tester. Dans chaque boîte, on dépose un carré de 6 cm x 7,5 cm de tampon de cellulose (fluff) pesant environ 3 g et contenant environ
35 0,75 g de superabsorbant dispersé dans la masse, additionné ou non des produits anti-odeur à tester.

Sur chaque carré, on verse 30 ml d'urine réelle ou synthétique, inoculée à raison de 10^4 cfu/ml. Les boîtes sont refermées et mises à incuber une nuit à 37°C en étuve.

5 Evaluation de l'odeur

Au moment du test, les boîtes sont sorties de l'étuve et proposées de façon aléatoire aux personnes du jury qui doivent noter l'odeur entre 0 et 5. L'absence d'odeur de NH_3 est notée 0 et une odeur très forte est notée 5.

- 10 On calcule pour chaque produit testé la moyenne des notes obtenues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Comptage des bactéries

- 15 Après évaluation de l'odeur, il est procédé à un comptage des micro-organismes pour chaque type d'échantillon. Pour ce faire, on dilue les échantillons avec 70 ml d'eau stérile et on procède au comptage à l'aide de plaquettes Millipore. Le résultat est exprimé en cfu/ml.

20

Résultat

- Le témoin est réalisé avec le superabsorbant ordinaire, Aqua-Keep®D (SAP). Les superabsorbants de l'invention sont des compositions Aqua-Keep D / Zéolite X-Ag (SAP/X-Ag) en quantités et à taux d'Ag variables. Le tableau
- 25 suivant relate des notes de panel (note 0 à 5) et de comptage de bactéries (cfu/ml).

SAP	note	Comptage
SAP témoin	3,6	3.000
SAP + 1% de X-Ag à 1% d'Ag	3,5	0
SAP + 0,1% de X-Ag à 1% d'Ag	3,1	0
SAP + 1% de X-Ag à 0,2% d'Ag	2,5	200

Revendications

1 - Composition superabsorbante destinée à la réalisation d'articles d'hygiène du type linges, couches ou changes, qui imbibés de liquides corporels ne donnent pas lieu à émission ni ne développent d'odeurs incommodantes, caractérisée en ce qu'elle est constituée :

- d'une poudre de polymère superabsorbant, de granulométrie comprise entre 100 et 800 μm , et

- d'une poudre de zéolite A (LTA) ou de faujasite (FAU) ou un mélange des deux, échangée avec des cations à propriétés bactéricides pris dans le groupe constitué par des cations Ag, Cu, ou Zn ou un mélange de ces cations, de granulométrie comprise entre 0,5 et 20 μm .

2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le cation métallique à propriétés bactéricides est l'argent et que sa proportion dans la zéolite est comprise entre 0,01 et 10 % en poids, de préférence entre 0,05 et 5 %.

3 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le cation métallique à propriétés bactéricides est le cuivre ou le zinc et que sa proportion dans la zéolite est comprise entre 0,1 et 25 % en poids, de préférence entre 0,2 et 15 %.

4 - Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la proportion de poudre de zéolite échangée est comprise entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport à la composition superabsorbante.

5 - Articles d'hygiène comme les changes complets ou les couches-culottes pour bébés, jeunes enfants, adultes ou vieillards des deux sexes, comportant la composition selon les revendications 1 à 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/01990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61L15/18 A61L15/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 389 015 A (PROCTER & GAMBLE) 26 September 1990 cited in the application see page 5, line 52 - line 58 see page 6; claims ---	1-5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8832 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 88-222949 XP002035606 & JP 63 156 540 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 29 June 1988 cited in the application see abstract --- -/--	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 1998

Date of mailing of the international search report

12/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040 Tx. 31 651 epo nl.
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

ESPINOSA, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/01990

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 22501 A (PROCTER & GAMBLE) 13 October 1994 see claims ---	1-5
Y	WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1991 see claims ---	1-5
A	WO 91 12029 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1991 see claims; examples ---	1-5
A	WO 95 26207 A (RICERCHES FARMACI S.P.A. CEN ; GUARRACINO MARIO (IT); CARLUCCI GI) 5 October 1995 see claims ---	1-5
A	DE 38 16 352 A (HARTMANN PAUL AG) 23 November 1989 see the whole document ---	1-5
A	EP 0 103 214 A (KANEBO LTD ; KANTO KAGAKU (JP)) 21 March 1984 see claims & US 4 525 410 A cited in the application ---	1
A	WO 95 24173 A (PROCTER & GAMBLE) 14 September 1995 cited in the application see claims; examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/FR 97/01990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0389015 A	26-09-90	AU 620224 B AU 5146390 A CA 2011672 A CN 1046092 A JP 3202055 A	13-02-92 20-09-90 20-09-90 17-10-90 03-09-91
WO 9422501 A	13-10-94	US 5429628 A AU 6366394 A CA 2157464 A EP 0691856 A JP 8508424 T	04-07-95 24-10-94 13-10-94 17-01-96 10-09-96
WO 9112031 A	22-08-91	AU 7259791 A CN 1054903 A	03-09-91 02-10-91
WO 9112029 A	22-08-91	AT 142509 T AU 657676 B AU 7249991 A CA 2071962 A CA 2071962 C CN 1054901 A DE 69122086 D DE 69122086 T EP 0515477 A ES 2091917 T JP 5503647 T NZ 237071 A US 5306487 A	15-09-96 23-03-95 03-09-91 13-08-91 20-09-94 02-10-91 17-10-96 06-02-97 02-12-92 16-11-96 17-06-93 25-02-94 26-04-94
WO 9526207 A	05-10-95	IT T0940227 A AU 2214495 A CA 2186218 A EP 0751791 A	25-09-95 17-10-95 05-10-95 08-01-97
DE 3816352 A	23-11-89	NONE	
EP 0103214 A	21-03-84	JP 1390178 C JP 59037956 A JP 61022977 B CA 1225584 A	23-07-87 01-03-84 03-06-86 18-08-87

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(information on patent family members)

International Application No.

PCT/FR 97/01990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0103214 A		DE 3378673 A	19-01-89
		US 4525410 A	25-06-85
WO 9524173 A	14-09-95	AU 1932195 A	25-09-95
		EP 0749295 A	27-12-96
		JP 9509870 T	07-10-97

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den . . . Internationale No

PCT/FR 97/01990

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61L15/18 A61L15/46

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 389 015 A (PROCTER & GAMBLE) 26 septembre 1990 cité dans la demande voir page 5, ligne 52 - ligne 58 voir page 6: revendications	1-5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8832 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 88-222949 XP002035606 & JP 63 156 540 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) , 29 juin 1988 cité dans la demande voir abrégé	1-5

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

Catégories spéciales de documents cités:

'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)

'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

'P' document publié avant la date de dépôt international mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

'S' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/02/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040 Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

ESPINOSA, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No

PCT/FR 97/01990

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 94 22501 A (PROCTER & GAMBLE) 13 octobre 1994 voir revendications ---	1-5
Y	WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 août 1991 voir revendications ---	1-5
A	WO 91 12029 A (PROCTER & GAMBLE) 22 août 1991 voir revendications; exemples ---	1-5
A	WO 95 26207 A (RICERCH E FATER P & G S P A CEN ; GUARRACINO MARIO (IT); CARLUCCI GI) 5 octobre 1995 voir revendications ---	1-5
A	DE 38 16 352 A (HARTMANN PAUL AG) 23 novembre 1989 voir le document en entier ---	1-5
A	EP 0 103 214 A (KANEBO LTD ; KANTO KAGAKU (JP)) 21 mars 1984 voir revendications & US 4 525 410 A cité dans la demande ---	1
A	WO 95 24173 A (PROCTER & GAMBLE) 14 septembre 1995 cité dans la demande voir revendications; exemples -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den a Internationale No

PCT/FR 97/01990

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membres(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0389015 A	26-09-90	AU 620224 B	13-02-92
		AU 5146390 A	20-09-90
		CA 2011672 A	20-09-90
		CN 1046092 A	17-10-90
		JP 3202055 A	03-09-91

WO 9422501 A	13-10-94	US 5429628 A	04-07-95
		AU 6366394 A	24-10-94
		CA 2157464 A	13-10-94
		EP 0691856 A	17-01-96
		JP 8508424 T	10-09-96

WO 9112031 A	22-08-91	AU 7259791 A	03-09-91
		CN 1054903 A	02-10-91

WO 9112029 A	22-08-91	AT 142509 T	15-09-96
		AU 657676 B	23-03-95
		AU 7249991 A	03-09-91
		CA 2071962 A	13-08-91
		CA 2071962 C	20-09-94
		CN 1054901 A	02-10-91
		DE 69122086 D	17-10-96
		DE 69122086 T	06-02-97
		EP 0515477 A	02-12-92
		ES 2091917 T	16-11-96
		JP 5503647 T	17-06-93
		NZ 237071 A	25-02-94
		US 5306487 A	26-04-94

WO 9526207 A	05-10-95	IT T0940227 A	25-09-95
		AU 2214495 A	17-10-95
		CA 2186218 A	05-10-95
		EP 0751791 A	08-01-97

DE 3816352 A	23-11-89	AUCUN	

EP 0103214 A	21-03-84	JP 1390178 C	23-07-87
		JP 59037956 A	01-03-84
		JP 61022977 B	03-06-86
		CA 1225584 A	18-08-87

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 97/01990

Document brevet cite au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0103214 A		DE 3378673 A	19-01-89
		US 4525410 A	25-06-85
WO 9524173 A	14-09-95	AU 1932195 A	25-09-95
		EP 0749295 A	27-12-96
		JP 9509870 T	07-10-97

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.